

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-128217

(43)公開日 平成7年(1995)5月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 01 N 15/10	A			
15/12	E			
15/14	G			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全10頁)

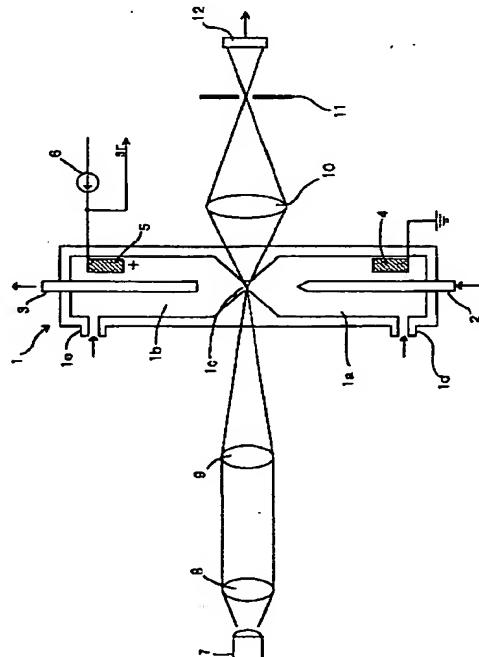
(21)出願番号	特願平5-275422	(71)出願人	390014960 東亜医用電子株式会社 兵庫県神戸市中央区港島中町7丁目2番1号
(22)出願日	平成5年(1993)11月4日	(72)発明者	小坂 時弘 神戸市中央区港島中町7丁目2番1号 東 亜医用電子株式会社内
		(72)発明者	寶田 騰 神戸市中央区港島中町7丁目2番1号 東 亜医用電子株式会社内
		(74)代理人	弁理士 野河 信太郎

(54)【発明の名称】 粒子分析装置

(57)【要約】

【構成】 電解液を収容した第1および第2セルと両セルを連通する細孔を有し電解液に浮遊させた粒子をシース液で包み細孔を通過させるフローセルと、第1および第2セルの電解液中にそれぞれ設けられた電極間に電圧を印加する電圧印加手段と、粒子が細孔を通過する時の電極間の電気抵抗の変化を検出する抵抗検出手段と、シース液に包まれた粒子の流れに光ビームを照射する光源手段と、照射された粒子の散乱光の強度を検知する光検知手段と、抵抗検出手段の出力に基づいて粒子の粒径を算出する第1の粒径算出手段と、抵抗検出手段および光検知手段の出力に基づいて粒子の屈折率を算出する屈折率算出手段と、算出された屈折率と光検知手段の出力に基づいて粒子の粒径を算出する粒径算出手段を備える。

【効果】 粒径測定レンジを拡大することができる。散乱光情報しか得られないような小さな粒子についても、それより大きな粒子群に対して得られた体積相当径と散乱光強度の関係から、その粒子の屈折率を推定して、粒径を求めることができる。



B3

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1および第2セルと両セルを連通する細孔を有し、電解液に浮遊させた粒子をシース液で包み細孔を通過させるフローセルと、第1および第2セルの電解液中にそれぞれ設けられた電極間に電圧を印加する電圧印加手段と、粒子が細管を通過する時の電極間の電気抵抗の変化を検出する抵抗検出手段と、シース液で包まれた粒子の流れに光ビームを照射する光源手段と、抵抗検出手段の出力に基づいて粒子の粒径を算出する第1の粒径算出手段と、照射された粒子の散乱光の強度を検知する光検知手段と、抵抗検出手段および光検知手段の出力に基づいて粒子の屈折率を算出する屈折率算出手段と、算出された屈折率と光検知手段の出力に基づいて粒子の粒径を算出する第2の粒径算出手段を備えた粒子分析装置。

【請求項2】 第1及び第2の粒径算出手段から得られた粒子径とそのデータ数から粒度分布を算出する粒度分布算出手段と、光検知手段からの各出力信号の時間間隔を計時する計時手段とを備え、計時した間隔が所定値以上の粒子について粒度分布を粒度分布算出手段で算出することを特徴とする請求項1記載の粒子分析装置。

【請求項3】 計時手段によって計時される時間間隔値を所定個数の粒子毎にその時間間隔値の平均値又は累積値を算出する算出手段をさらに備え細管の詰り又はシスフローの安定性を監視することを特徴とする請求項2記載の分析装置。

【請求項4】 光検知手段が粒子の前方散乱光を検知する第1光検知手段と、粒子の側方散乱光を検知する第2光検知手段からなり、第1および第2検知手段の出力を加算する加算手段をさらに備え、その加算結果を散乱光強度とする請求項1記載の粒子分析装置。

【請求項5】 抵抗検出手段の出力の大きさが同じである複数の粒子について側方散乱光強度のばらつきの程度から粒子の球形度又は凝集度合いに関する指標を算出する指標算出手段をさらに備えた請求項4記載の粒子分析装置。

【請求項6】 散乱光強度に対する前方又は側方散乱光強度の比率を算出する比率算出手段と、抵抗検出手段の出力の大きさが同じである複数の粒子について算出された比率のばらつきに基づいて粒子の球形度又は凝集度合いに関する指標を算出する指標算出手段をさらに備えた請求項4記載の粒子分析装置。

【請求項7】 球形に近く屈折率が既知の複数の粒子について、散乱光強度に対する前方又は側方散乱光強度の比率を算出する比率算出手段と、算出された比率と抵抗検出手段の出力とに基づいて粒子表面の滑らかさ、粒子表層部の光学的特性の変異又は粒子の凝集度合いに関する指標を算出する指標算出手段をさらに備えた請求項4記載の粒子分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、粒子分析装置に関し、特にファインセラミックス粒子、顔料あるいは化粧品用パウダーなどの粒子の形態を分析する分析装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】 ファインセラミックス粒子、顔料、化粧品用パウダー等の粉体の品質を管理する上で、粒子の粒径を測定、管理することは非常に重要である。その測定装置として、古くから液相沈降法、電気的検知帯法（クールター法）による測定装置があり、最近ではレーザ回折散乱法による測定装置が知られている。しかしながら、上記のいづれの方式による測定装置においても、その測定精度（正確度）や測定レンジ等は、いまだに満足できるものではない。特に、対象とする粒子が偏平であったり細長い形をしている場合には、測定原理の違いによって、求められる粒径は大きく異なってしまう。また、同じ測定原理による装置でありながら、機種によって測定値が大きく異なったり、その機種特有の粒度分布曲線を呈するものもある。

【0003】 懸濁液中の粒子の内、大きい粒子のほうが速く沈降するので、粒子濃度が時間的、空間的に変化する。この変化を光の透過量で検知して粒度分布を求める方法が、沈降法として代表的な液相沈降光透過法である。この方式による装置では、粒子がサブミクロン以下になると、粒子の屈折率と粒径に応じた吸光係数を知って補正する必要がある、ブラウン運動や対流の影響を受ける、測定に時間がかかるなどの欠点があり、再現性や機種間の整合性もあまり良くない。電気的検知帯法による装置は、電解液に浮遊させた粒子が小さな穴を通過する時の電気抵抗の変化を検出するものであり、1個1個の粒子の体積相当径が形状にほとんど影響されずに測定できるという利点がある。しかしながら、この方式の粒子分析装置は、次に挙げるような欠点がある。

【0004】 1) 一種類の細孔（ペレット）による粒径測定レンジは狭く、その径の細孔では検出できない小さな粒子を無視してしまったり、細孔径より大きな粒子で細孔をつまらせてしまう。

2) 全ての粒子が細孔の中心を通るわけではなく、細孔の端を通過した時には正確な粒子体積が求められず、信頼性のある粒度分布が得られない。

3) 電気的検知領域が広く、この領域を同時に2個以上の粒子が通過する確率が高く、この場合にも粒子体積が正確に求められず、信頼性のある粒度分布が得られない。

4) 電気的検知帯法で測定できる最小粒径は0.5  $\mu\text{m}$ 程度まであり、それ以下の小さな粒子を測定するのは難しい。

【0005】 最近よく使用されているレーザ回折散乱法の装置は、浮遊している粒子群にレーザ光を照射して得

られる回折光／散乱光強度の角度分布情報から、ミー散乱理論に基づいて粒径分布データを算出するものである。この装置では粒度が未知の試料や屈折率が同じ粒子の混合試料でも、粒径が0.1  $\mu\text{m}$ から数百  $\mu\text{m}$ までの粒子に対して、1回の測定で再現性のある粒度分布が求められるという利点がある。しかしながら、この方式の装置には次に挙げるような欠点がある。

【0006】1) 粒子による光散乱強度は、形状、屈折率、表面状態等の違いによる影響を大きく受け、特にサブミクロン粒子の正確な粒度分布を求めるのは難しい。2) 測定する粒子の正確な屈折率を入力してやる必要があるが、粒子の表面が酸化していたり、不純物が混ざっていることがあり、文献値を入力しても正しく粒度分布が求められないことが多い。

3) 粒子が球形で表面が滑らかであるという仮定のもとに、多数の粒子による回折光／散乱光強度分布が求められないことが多い。

4) 上記のような独自の補正のために、機種間の測定結果に大きな差が生じることがある。

【0007】また、電気的検知帯法と光散乱検出法とを組合せ、主に血球や細胞を分析する装置が知られている（例えば、特開平2-25133号公報、特開平3-194444号公報、特開平4-49903号公報参考）。

【0008】しかし、従来の分析装置は、その分析対象が主に血球や細胞であるため、電気的検知帯法および光散乱検出法の両方で検出可能な粒径の粒子を対象として、各粒子に対する分析情報量を増大しようとするものであって、さらに微小な粒子についてのその粒径を測定しようとするものではない。

【0009】ところで、電気的検知帯法で検出できる粒子の最少径は約0.5  $\mu\text{m}$ 程度であるが、光散乱検出法を用いると、約0.1  $\mu\text{m}$ の径の粒子までその散乱光を検出することができる。この発明はこの点に着目してなされたもので、電気的検知帯法と光散乱検出法を組合させて、それらの特徴を活用することにより、従来の電気的検知帯法では検出不能な微小粒子の粒径を測定できるようにした粒子分析装置を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明は第1および第2セルと両セルを連通する細孔を有し、電解液に浮遊させた粒子をシース液で包み細孔を通過させるフローセルと、第1および第2セルの電解液中にそれぞれ設けられた電極間に電圧を印加する電圧印加手段と、粒子が細管を通過する時の電極間の電気抵抗の変化を検出する抵抗検出手段と、シース液で包まれた粒子の流れに光ビームを照射する光源手段と、抵抗検出手段の出力に基づいて粒子の粒径を算出する第1の粒径算出手段と、照射された粒子の散乱光の強度を検知する光検知手段と、抵抗検出手段および光検知手段の出力に基づいて粒子の屈折率

を算出する屈折率算出手段と、算出された屈折率と光検知手段の出力に基づいて粒子の粒径を算出する第2の粒径算出手段を備えた粒子分析装置を提供するものである。

【0011】この発明の粒子分析装置における分析対象粒子は、ファインセラミックス粒子、顔料又は化粧品用パウダーのような粉体粒子を含む。フローセルとしては従来公知のものを用いることができる。

【0012】電圧印加手段には、定電流電源を用いることが好ましく、それによって、電極間の電気抵抗の変化は電極間電圧の変化として検出することができる。光源手段としては、レーザ光源を用いることが好ましい。また、光源手段のシースフローに対する照射位置は、抵抗検出手段の出力と光検知手段の出力とを容易に対応させるために、細孔部、細孔の出口部、又は入口部であることが望ましい。光検知手段には、フォトダイオード、フォトトランジスタ又はフォトマルチプライヤなどを用いることができる。

【0013】粒子が細管を通過する時の電極間の電気抵抗の時間的変化は、従来の電気的検知帯法におけると同様に、山状のパルス波形となるが、粒径が細孔径の約2～50%の範囲の粒子については、そのパルスの高さが粒子の体積にほぼ比例することは公知である。

【0014】従って、粒径が細孔径の2%以上の粒子については、抵抗検出手段により体積相当径が、光検知手段により散乱光強度がそれぞれ求められる。そこで、屈折率算出手段は、Mieの散乱理論として一般に知られる粒子径と散乱光強度と屈折率の関係を用いて、その粒子の屈折率を算出する。一方、粒径が細孔径の2%以下の粒子については、その散乱光強度が光検知手段により検知されるので、粒径算出手段は、電気抵抗変化を検出できないような小さな粒子、すなわち粒径が細孔径の2%以下の粒子について、屈折率と散乱光強度からMieの散乱理論に基づいて粒子径（散乱光強度相当径）を算出する。このようにして、粒径が細孔径の2%以上の粒子のみならず2%以下の粒子の粒径が計測される。

【0015】なお、屈折率算出手段および粒径算出手段は、CPU、ROM、RAMを備えたマイクロコンピュータで構成されることが好ましく、各算出手段の算出結果は、適当な表示装置、例えばCRTや液晶ディスプレイに表示されることが望ましい。

【0016】また、この発明の粒子分析装置は、さらに、第1及び第2の粒径算出手段から得られた粒子径データから粒度分布を算出する粒度分布算出手段と、光検知手段からの各出力の時間間隔を計時する計時手段と、計時した間隔が所定値以上の粒子について粒度分布を粒度分布算出手段に算出させてもよい。そして、細孔を同時に通過した粒子のデータを除外するのである。

【0017】さらに、計時手段によって計時される時間間隔値を所定個数の粒子毎に平均して又は累積して出力

する算出手段を備えてもよい。さらに、光検知手段が粒子の前方散乱光を検知する第1光検知手段と、粒子の側方散乱光を検知する第2光検知手段からなり、第1および第2検知手段の出力を加算する加算手段をさらに備え、その加算結果を散乱光強度としてもよい。

【0018】また、抵抗検出手段の出力の大きさが同じである複数の粒子について側方散乱光強度のばらつきの程度から粒子の形状（球形度）あるいは凝集度合いに関する指標を算出する指標算出手段をさらに備えてもよい。散乱光強度に対する前方又は側方散乱光強度の比率を算出する比率算出手段と、抵抗検出手段の出力の大きさが同じである複数の粒子について算出された比率のばらつきに基づいて粒子の形状（球形度）あるいは凝集度合いに関する指標を算出する指標算出手段をさらに備えてもよい。

【0019】球形に近く屈折率が既知の複数の粒子について、散乱光強度に対する前方又は側方散乱光強度の比率を算出する比率算出手段と、算出された比率を抵抗検出手段の出力に基づいて粒子表面の滑らかさ又は粒子表層部の光学的特性の変異又は粒子の凝集度合いに関する指標を算出する指標算出手段をさらに備えてもよい。

【0020】

【実施例】以下、図面に示す実施例に基づいてこの発明を詳述する。これによってこの発明が限定されるものではない。図1はこの実施例の構成を示す側面図、図2は上面図である。これらの図において、1はフローセル、1aは第1セル、1bは第2セル、1cは第1セル1aと第2セル1bとを連通する細孔部（細管）、1dは第1セルへフロントシース液としての電解液を供給する供給口、1eは第2セルへバックシース液としての電解液を供給する供給口、2は粒子を含む試料液（電解液）を第1セル1aへ注入するサンプルノズル、3は試料液を第2セル1bから排出する回収管である。

【0021】また、4は第1セル1aの内部に設置された設置電極、5は第2セル1bの内部に設置された陽極電極、6は電極4、5間に電圧を印加する定電流電源である。さらに、7はレーザ光源、8はコリメータレンズ、9はコンデンサレンズ、10はコレクターレンズ、11はピンホール式の視野絞り、12は光検出器（フォトダイオード）、13はコレクターレンズ、14はピンホール式視野絞り、15は光検出器（フォトマルチブライヤー）、16は信号処理装置、17はデータ解析装置（コンピュータ）である。

【0022】図1に示すように、電気的検知帯法と光散乱検出手法とを組合せたフローセル1では、電気抵抗変化を捉えるための細孔部1cにレーザビームを照射するようにしており、粒子が細孔部1cを通過するときの電気抵抗変化と、粒子による散乱光とがほぼ同時に検出できるようになっている。測定対象の粒子を含む試料液は、サンプルノズル2から第1セル1a内へ噴出され、その

周りを電解液のフロントシース液で取り囲むようにして試料流が細く絞られる。細く絞られた試料流は、フローセル中央部の細孔部1cの中心を通り、細孔部1cの両側に配置された電極4、5によって、細孔部1cにはある一定の電流が流されており、粒子が細孔部1cを通過することによって電流の流れやすさ、すなわち電極間の電気抵抗が変化する。この電気抵抗変化量は、通過する粒子の体積を反映しており、粒子の形状にあまり影響されずに体積相当径が求められる。

【0023】図2に示すように、レーザ光源7からの光は、コリメータレンズ8によって平行光に変換され、コンデンサレンズ9によって絞り込まれて細孔部1cを照射する。レーザ光がガウシアンビームの場合には、ビーム強度を均一化するのが好ましい（ガウシアンビームとは、ビームの照射強度分布がガウス分布しているビームのことである）。ガウシアンビームを均一化する方法として、非球面レンズを2枚組み合わせる方法が知られており、それらのレンズをコリメータレンズ8とコンデンサレンズ9の間に入れるのが良い。

【0024】レーザ光源7からの直接光はビームストップ8によってカットされ、粒子による前方散乱光は、コレクターレンズ10によって集光され、視野絞り11を介して光検出器12（フォトダイオード）に入射される。視野絞り（ピンホール）11は、粒子が照射される領域からの散乱光だけを限定して検出するためのものであり、細孔部1cの内壁等で発生する迷光を検出しないようにして、検出信号のS/N比を確保する。粒子による側方散乱光は、コレクターレンズ13によって集光され、視野絞り14を介して光検出器（フォトマルチブライヤー）15に入射される。光検出器12、15によって検出された散乱光検出信号S1、S2、および電気抵抗検出信号S<sub>r</sub>は信号処理装置16に入力される。この信号処理装置16によって、各種の信号処理が行われ、個々の粒子の体積相当径、散乱光強度等の情報が求められる。

【0025】ところで、単波長のレーザ光源を用いての散乱光強度は、粒径に対して単調増加しない。レーザ光源の波長、粒子の屈折率、集光角にもよるが、前方散乱光強度は粒径が約3μm以上の領域で振動しながら増加していく。側方散乱光強度も、粒径が約0.3μm以上の領域で小さく振動しながら増加していく。しかし、前方散乱光強度と側方散乱光強度をある比率で足し合わせることによって、粒径と散乱光強度の関係をかなり単調増加に近づけることができる。また、実際に測定する粒子のほとんどは完全な球形ではなく、形状のばらつきによる粒径測定誤差に比べれば、上記関係の小さな振動による粒径測定誤差はほとんど無視できるレベルである。

【0026】この発明では、前方散乱光の集光角は小さくし、側方散乱光の集光角はなるべく大きくして、上記振動を小さく抑えるようにする。また、前方散乱光はフ

オトダイオードで受光し、側方散乱光は光増倍機能を有するフォトマルチブライヤで受光する。前方側と側方側で検出感度の異なる2つの受光素子による検出信号を足し合わせ、その検出信号の高さを散乱光強度としてA/D変換する。あらかじめ粒径と屈折率の分かっている標準的な球形粒子を何種類か測定し、前記散乱光強度と粒径との関係を検量線データとして分析装置内に記憶しておけば、前記散乱光強度および屈折率をもとにして、個々の粒子の散乱光強度相当径が求められる。測定する粒子の屈折率が明確でなく、かつ電気的検知帯法では測定できないような小さな粒子に対しても、次のようにして粒径を推定することができる。

【0027】図1の構造のフローセル1で、細孔部1cの細孔径を100μmとすると、電気抵抗検出による体積相当径の測定範囲は、約2~50μmとなる。レーザ光による散乱光検出法の粒径測定範囲は、レーザ光源の出力とその波長、絞られたビームの径、コレクターレンズの開口角、受光素子および信号処理のダイナミックレンジ等によって変わるが、約0.2~10μmの粒径測定範囲に設定する。この場合に体積相当径と散乱光強度の両方を測定できる粒径範囲は、2~10μmとなる。

【0028】このような測定範囲の装置で、例えば0.5~5μmの範囲で粒径のばらつく粉体を試料として測定すると、0.5~2μmの大きさの粒子に対しては、電気的検知帯法による体積相当径は得られず、散乱光強度の情報だけが得られる。この場合に、その粒子の屈折率が明確でない時は、散乱光強度から正確に粒径を求ることはできない。しかしながら、粒径が2~5μmの範囲の粒子に対しては、体積相当径と散乱光強度の両方の情報が測定でき、体積相当径に対する前方散乱光強度および側方散乱光強度の平均値の関係、さらにそれぞれの散乱光に対する集光角のデータを用いてミー散乱理論による解析を行うことによって、粒子の屈折率を推定することができる。その屈折率を用いることによって、2μm以下の粒子に対しては、散乱光強度により粒径を算出することができる。

【0029】図5に、電気的検知帯法によって得られる体積相当径と上記散乱光強度の測定結果の例を示す。図5の斜線部分(a)が体積相当径と散乱光強度の両方が測定された結果であり、点線で囲った部分(b)が散乱光強度だけが測定された領域である。太い点線(c)は、粒子が球形で表面が滑らかであると仮定し、推定された屈折率とミー散乱理論を用いて算出した理論曲線を示している。同じ散乱光強度を示す粒子群の体積相当径があまりばらついていない場合には、この理論極性を用いて点線内の小粒子の散乱光強度から体積相当径を求ることができる。

【0030】測定する粒子の最大粒径が、電気的検知帯法による測定下限値より小さい場合には、体積相当径と散乱光強度の両方の情報を得ることができない。この場

合には、粒子の屈折率を上記のように推定することができず、もし測定する粒子の屈折率が不明な場合には、正確な粒径を求めることができない。しかし、このような場合でも、測定しようとする粒子と同じ材質のもっと大きな粒子があれば、その大きな粒子をこの装置で測定することによって、体積相当径と散乱光強度の両方のデータが得られ、その粒子の屈折率を推定することができる。その推定された屈折率の情報を入力してやれば、小さな粒子の粒径を散乱光強度から算出することができる。

【0031】この発明では、上述したような前方散乱光と側方散乱光を足し合わせた散乱光強度だけでなく、側方散乱光または前方散乱光単独の強度、および散乱光強度に対する側方散乱光強度の比率(側方散乱光強度比率)または散乱光強度に対する前方散乱光強度の比率(前方散乱光強度比率)も求めるようにしている。これらの情報を用いて、粒子が球形に近いかどうか、あるいは粒子表面が滑らかであるかどうか等の情報を得ることができる。

【0032】例えば、図6に示すような体積相当径と側方散乱光強度の測定結果が得られたとすると、同じ体積相当径の粒子群の側方散乱光強度がかなりばらついていることがわかる。一般的に、粒子が球形からはずれた形状であるほど、その粒子の向きによって側方散乱光強度あるいは散乱光強度に対する側方散乱光強度の比率がばらつくので、このばらつきを計算することによって粒子の球形度を表す指標とすることができる。

【0033】例えば、下記に示すような式によって球形度の指標を求める。体積相当径がV<sub>i</sub>のn<sub>i</sub>個の粒子群のj番目の粒子の側方散乱光強度をS<sub>Sij</sub>、n<sub>i</sub>個の粒子群の側方散乱光強度の平均値をS<sub>Si</sub>として、この平均値で正規化したn<sub>i</sub>個分の分散S<sub>i<sup>2</sup></sub>を次式で求めること。

【0034】

【数1】

n<sub>i</sub>

$$S_{i^2} = \sum_{j=1}^{n_i} ((S_{Sij} - S_{Si}) / S_{Si})^2$$

40 体積相当径がV<sub>a</sub>からV<sub>b</sub>までのn個分の粒子の分散S<sup>2</sup>は、

【0035】

【数2】

b

$$S^2 = \sum_{i=a}^b S_{i^2}$$

で求められ、このn個分の分散S<sup>2</sup>の平均値の平行根に、1を足した値を球形度指標(R<sub>I</sub>)とする。

50 球形度指標(R<sub>I</sub>) = (S<sup>2</sup>/n)<sup>1/2</sup> + 1

この指標が1に近いほど粒子が球形に近い、あるいは球形に近い粒子が多いことを示す。

【0036】体積相当径が測定できないような小さな粒子群の球形度の指標は、前方散乱光強度と側方散乱光強度を足し合わせた散乱光強度がほぼ同じ値を示す粒子群の側方散乱光強度のばらつきから、上記と同様にして求める。ただし、サブミクロン領域の小さな粒子は凝集しやすく、この場合には粒子が球形をしているかどうか知ることは難しい。

【0037】凝集しやすい小さな粒子を測定した場合には、同じ体積相当径を示す粒子でも、側方散乱光強度は大きくばらつく。例えば、体積がvの球形粒子が2個凝集した2次粒子と、体積が2vの1個の球形粒子では、体積相当径は同じであっても、側方散乱光の強度比率は、2次粒子のほうが大きくなる。従って、凝集しやすい粒子に対しては、上記球形度指標は当てにならなくなる。ただし、測定しようとする粒子が、球形でかつ表面が滑らかであるということがあらかじめ分かっておれば、上式で求められる指標は、粒子の凝集度合いを表す1つの指標として扱える。

【0038】測定する粒子の屈折率が既知であり、かつ粒子が球形に近い場合には、体積相当径と側方散乱光強度または側方散乱光強度比率の関係を用いて、粒子表面が滑らかであるかどうか、あるいは粒子の凝集度合いをある程度知ることができる。その例を図7に示す。太い破線(c)は、粒子の粒径と屈折率を用いてミー散乱理論より求めた側方散乱光の強度比率の理論曲線を示す。斜線で囲った部分(d)が実際の粉体を実測して得られた体積相当径と側方散乱光強度比率の測定結果である。この例では、粒子が球形で表面が滑らかな場合の側方散乱光強度比率の理論値(c)よりも、実際に測定した粒子の側方散乱光の強度比率(d)のほうが高い。同じ屈折率の球形粒子であれば、粒径が小さいほど側方散乱光の強度比率は高くなる。粒子表面がざらついているということは、大きな粒子の表面に小さな粒子が付着している状態とも考えられるので、側方散乱光の強度比率は大きくなると言える。また、粒子表面が滑らかであっても、凝集している2次粒子、3次粒子は、これと同じ体積相当径の1個の粒子の側方散乱光強度の比率より大きくなる。従って、本例で測定した粒子は、表面はざらついているか、あるいは粒子表面が酸化されて表層部の屈折率が粒子内部よりも大きくなっているか、あるいは凝集している粒子が多いということが考えられる。

【0039】粒子表面の粗さの度合い、あるいは粒子の凝集率について定量的に測定することは困難であるが、その度合いを示す指標は、例えば、次のようにして求められる。体積相当径がV<sub>i</sub>のn<sub>i</sub>個の粒子の側方散乱光強度比率の平均値をS<sub>Ri</sub>、理論値をS<sub>Rti</sub>とし、この差を理論値で正規化し、粒子数n<sub>i</sub>で重み付けした値S<sub>Ni</sub>を、まず次式で求める。

$S_{Ni} = ((S_{Ri} - S_{Rti}) / S_{Rti}) \times n_i$   
【0040】次に、体積相当径がV<sub>a</sub>からV<sub>b</sub>までのn個分の粒子について

【0041】

【数3】

b

$$S_N = \sum_{i=a}^b S_{Ni}$$

i = a

10 を求める。粒子数n個の理論値からの偏差の比率は、このS<sub>N</sub>の値を粒子総数nで割ることによって求められ、この値に1を加えた値を、表面特性指標(SI)とする。

$$\text{表面特性指標 (SI)} = S_N / n + 1$$

となり、この指標が1に近いほど粒子表面が滑らか、あるいは凝集している粒子が少ないか、あるいは粒子表層部の光学的特性が変異していないことを示す。この値は、粒子の製造における品質安定性を監視するための有効な指標となりえる。なお、レーザ光を同時に多数個の粒子に照射するタイプの従来のレーザ回折散乱法の装置

20 では、上記のような指標を得ることは困難である。

【0042】この発明による粒子分析装置の測定精度に関わる特徴として、電気抵抗変化量を検出するための細孔を、2個以上の粒子が同時に通過したかどうかを、従来より正確に捉えられることが挙げられる。細孔による電気的検知帯は広く、試料液中の粒子濃度が濃い場合には、2個以上の粒子が近接して細孔を通過する確率が高く、その時得られる電気抵抗検出信号S<sub>r</sub>のパルスの高さは、1個1個の粒子の体積を正確に反映しない。特にこの実施例の場合には、球形でない粒子でも電気的検知帯法による体積をより正確に求めるために、細孔部1cの細孔の長さを通常より長くしており、そのために、従来より粒子が同時通過する確率が高い。

【0043】レーザビームによる検知帯は、測定粒径を小さく設定すれば、細孔による電気的検知帯に比べてかなり狭くすることができる。従って、個々の粒子に対応したそれぞれの散乱光検出信号が分離して得られ、その検出信号パルスの間隔情報を得ることによって、細孔内を2個以上の粒子が近接して通過したかどうかを従来より正確に判定できる。

【0044】フローセル1を用いた場合の電気抵抗検出信号S<sub>r</sub>および前方散乱光検出信号S<sub>1</sub>の例を図3に示す。図3では、最初に2個の粒子が近接して通過し、次に1個の粒子が通過した場合の例を示している。2個の近接した粒子に対して、電気抵抗検出信号S<sub>r</sub>は、明確に2個の検出信号として分離されないが、散乱光検出信号S<sub>1</sub>は、明確に2個の検出信号パルスとして分離される。この発明では、散乱光強度情報および電気抵抗変化情報とともに、隣合う散乱光検出信号S<sub>1</sub>のパルス間隔t<sub>i</sub>の情報も、個々の粒子に対する属性情報としてデータとして扱われる。

タ解析装置17に渡してメモリに記憶していく。この間隔 $t_i$ と粒子が細孔部1cを通過する時の速度から、隣接する粒子の間隔が求められる。その間隔が例えば細孔の長さより短い時、電気抵抗検出信号 $S_r$ のパルスの高さは正確な粒子の体積を反映しないとして、その2つの粒子に対して得られた電気抵抗変化情報は無視する。

【0045】図4は、信号処理装置16の構成例を示す。この例では、前述のように電気抵抗検出信号 $S_r$ と散乱光検出信号 $S_1, S_2$ がほぼ同時に得られるので、前方散乱光の検出信号 $S_1$ をベースにして各検出信号を処理する。

【0046】光検出器12で検出された前方散乱光検出信号 $S_1$ は、LOGアンプ21によって非線形増幅された後、その信号パルスのピークを検出するためのピーク検出器22に渡される。LOGアンプを用いるのは、測定する粒子の粒径範囲が広く、得られる検出信号強度のダイナミックレンジが広いからである。さらに、この信号強度を10ビットクラスのA/Dコンバータを用いてデータとして得るには、LOGアンプは不可欠となる。

【0047】ピーク検出器22によって、図3に示すようなピーク検出信号 $S_p$ が得られ、次の粒子に対する散乱光検出信号 $S_1$ のピーク信号が得られるまでの時間 $t_i$ の長さを、パルス間隔測定器23で測定する。このパルス間隔測定器23には、高周波のクロック信号が入力されており(図示していない)、このクロック間隔の分解能で間隔 $t_i$ の情報 $D_t$ が得られる。図3では、例えば間隔 $t_1$ の情報は2個目の粒子に対する属性情報として、その粒子の散乱光強度情報 $D_1, D_2$ および電気抵抗変化による体積情報 $D_r$ とセットでデータ解析装置17に送られる。

【0048】電気抵抗検出信号 $S_r$ は、コンデンサCによってDC成分や低周波のゆらぎ成分がカットされて回路24でDC再生され、さらにLOGアンプ25によって非線形に増幅される。増幅された信号は、ピークホールダー26およびパルス前縁検出器27に渡され、信号パルスの前縁が検知された時点で、ピークホールダー26を前もってリセットしておく。前方散乱光信号 $S_1$ に対するピーク検出信号 $S_p$ が得られ、遅延回路28によって一定時間経過すると、その時ピークホールドされている電気抵抗検出信号 $S_r$ のA/D変換がA/Dコンバータ29で開始される。

【0049】レーザビームの細孔に対する照射位置の調整ばらつき等が原因で、電気抵抗検出信号 $S_r$ のピークと前方散乱光検出信号 $S_1$ のピークのタイミング、あるいは前方散乱光検出信号 $S_1$ の側方散乱光検出信号 $S_2$ のピークが必ずしも一致しないことがある。そのタイミングのずれを吸収するために、前方散乱光検出信号 $S_1$ のピーク時点から一定時間経過した後、電気抵抗検出信号 $S_r$ に対するピークホールド信号のA/D変換を開始する。A/D変換が完了すると、ピークホールダー26は

リセットされる。A/D変換されたデータは、粒子の体積情報 $D_r$ としてデータ解析装置17に渡される。

【0050】前方散乱光検出信号 $S_1$ と、側方散乱光検出信号 $S_2$ は、加算器30によって足し合わされた後、LOGアンプ31によって非線形増幅されたサンプルホールダー32に渡される。ここでは、前方散乱光検出信号 $S_1$ のピークが検出された時点で、入力信号がホールドされた状態になる。そして一定時間経過した後、そのホールドされた信号のA/D変換がA/Dコンバータ33で開始され、前方散乱光強度と側方散乱光強度を足し合わせた散乱光強度情報 $D_1$ が求められる。A/D変換が完了すると、サンプルホールダー32はホールド状態から解除される。

【0051】図4の信号処理系の例では、側方散乱光強度単独の情報も得るようにしている。側方散乱光検出信号 $S_2$ は、LOGアンプ34で非線形増幅された後、ピーク検出器35およびサンプルホールダー36に渡される。ピーク検出器35によって側方散乱光検出信号 $S_2$ のピークが検出されると、サンプルホールダー36がホールド状態になる。そして、そのホールドされた信号がA/Dコンバータ37でA/D変換されて、側方散乱光強度情報 $D_2$ が求められる。

【0052】信号処理装置16によって得られた情報はデータ解析装置17に渡され、ここでは、まず個々の粒子ごとに得られた上記間隔情報 $t_i$ より、細孔を粒子が同時通過したかどうかが判定される。そして、装置16は、同時通過していないと判定された粒子に対する情報だけを選択した上で、体積情報から体積相当径を求める、散乱光強度から散乱光強度相当径を算出する。それらのデータを処理して、粒度分布や図5、6、7に示したような2次元分布の表示を行う。また、前述したように、側散乱光強度の比率、屈折率、球形度の指標等を算出するための処理も行う。試料液中の粒子濃度は、計測時間と試料分析量、および得られた情報(データ)の数より求める。得られた情報の数とは、計測期間中に得られた散乱光信号パルスの数のことであり、同時通過補正をする必要はほとんど無い。

【0053】また、上記パルス間隔情報を用いて、測定期間中にシースフローが安定であったかどうかをチェックする。例えば、粒子100個ごとの間隔情報 $t_i$ の平均値又は累積値を比較することによって、測定途中で大きな粒子や凝集粒子によって細孔部に詰りが発生したかどうかをチェックすることができる。また、試料液をフローセル1に送り込み始めてからシースフローが安定するまでの時間を知るようしている。

【0054】次に、図1に示す実施例の部分的な変形例を図8に示す。図8の実施例では、細孔部1cの細孔を通過した直後の粒子にレーザビームを照射するようにしておらず、電気抵抗変化が検出された後に散乱光が検出される。その他の構成は図1の実施例と同等である。この

実施例では、細孔の大きさを図1の実施例より小さくすることができ、より小さい粒子まで体積情報を得ることができる。というのは、図1の実施例では、レーザビームを細孔部1cに照射しているので、細孔の内壁による迷光が発生しやすい。従って、細孔の形成に高い加工精度が要求され、細孔径をあまり小さくすることができないからである。

【0055】

【発明の効果】

1. 微小孔による電気抵抗式検出系に散乱光検出系を付加することによって小さな粒子まで計測できるようになり、測定できる粒径の範囲を拡大することができる。

【0056】2. 電気抵抗検出系と散乱光検出系のドッキングにより、電気抵抗変化量（体積情報）と散乱光強度情報の双方のデータが得られる粒子に対しては、

1) 電気抵抗変化量と散乱光情報の双方のデータより、体積相当径だけでなく、粒子の屈折率、粒子の球形度、粒子表面の滑らかさ、粒子の凝集度合い等に関する指標も得ることができる。

2) 1) の指標は、粒子の製造における品質の安定性を監視する上で有効な指標となる。

3) 散乱光情報しか得られないような小さな粒子についても、それより大きな粒子群に対して得られた体積相当径と散乱光強度の関係から、その粒子の屈折率を推定することができ、測定する粒子の屈折率や表面状態が明確でない場合でも、より正確な粒径（散乱光強度相当径）を求めることができる。

【0057】3. 散乱光検出系によって得られる散乱光信号パルスの間隔もデータとして取り込むようにしており、その間隔情報より粒子が細孔を同時通過したかどうかの判定を行うことができ、同時通過していないと判定された粒子による情報だけを選択することで、従来より正確な粒度分布情報が得られる。

【0058】4. 上記間隔情報を用いて、測定期間中にシースフローが安定であったかどうか、例えば電気抵抗\*

\*変化を検出するための細孔に詰まりが発生したかどうかを容易にチェックすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例の構成を示す側面図である。

【図2】この発明の実施例の構成を示す上面図である。

【図3】実施例の要部の信号を示すタイムチャートである。

【図4】実施例の信号処理装置の構成を示すブロック図である。

10 【図5】体積相当径と散乱光強度との関係を示す特性図である。

【図6】体積相当径と散乱光強度との関係を示す特性図である。

【図7】体積相当径と側方散乱光強度比率との関係を示す特性図である。

【図8】図1の実施例の変形例を示す構成説明図である。

【符号の説明】

1 フローセル

20 1 a 第1セル

1 b 第2セル

1 c 細孔部

1 d 供給口

1 e 供給口

2 サンプルノズル

4, 5 電極

6 定電流電源

7 レーザ光源

8 コリメータレンズ

30 9 コンデンサレンズ

10 コレクターレンズ

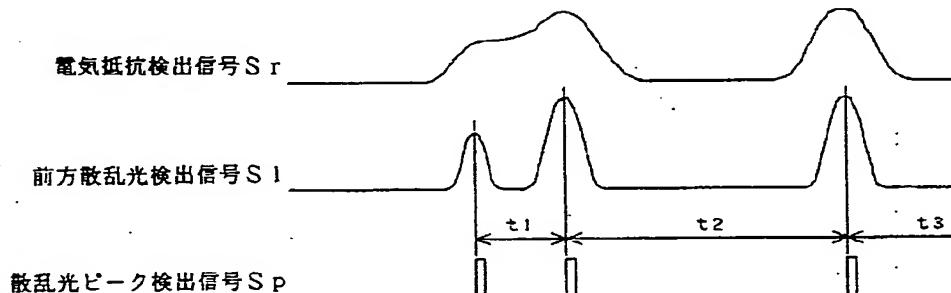
11, 14 視野絞り

12, 15 光検出器

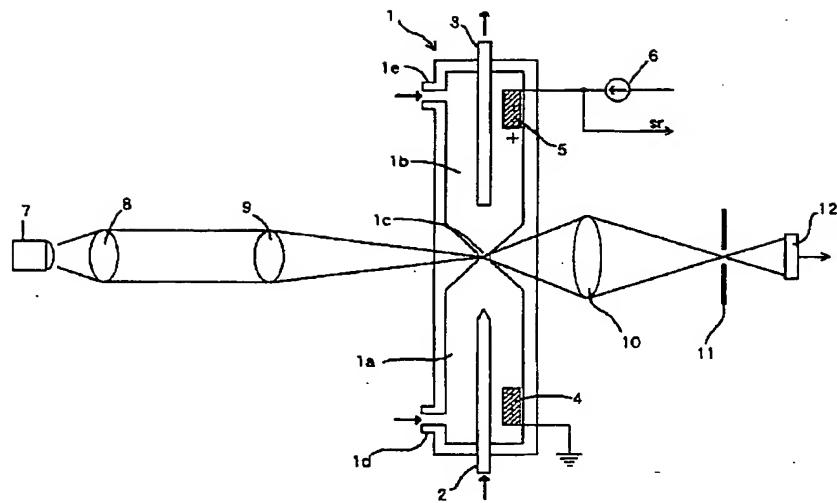
16 信号処理装置

17 データ解析装置

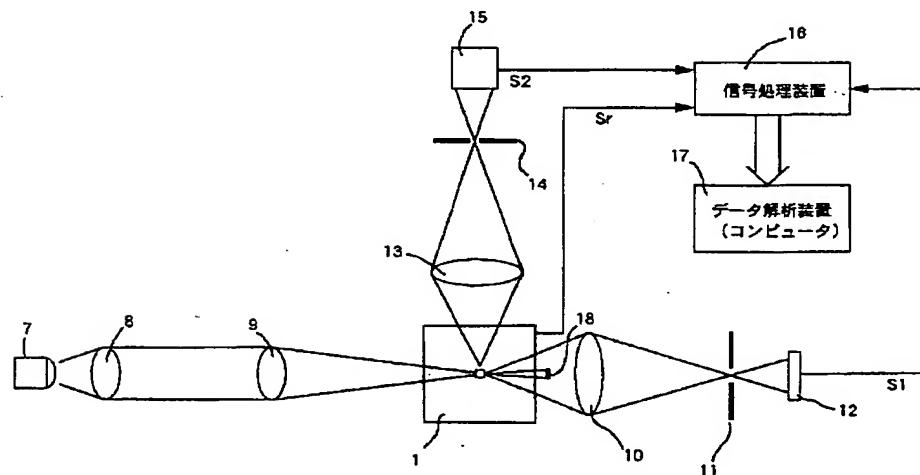
【図3】



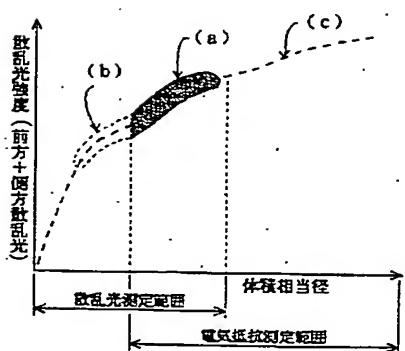
【図1】



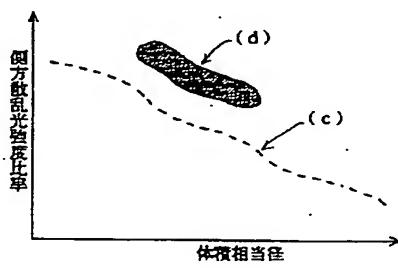
【図2】



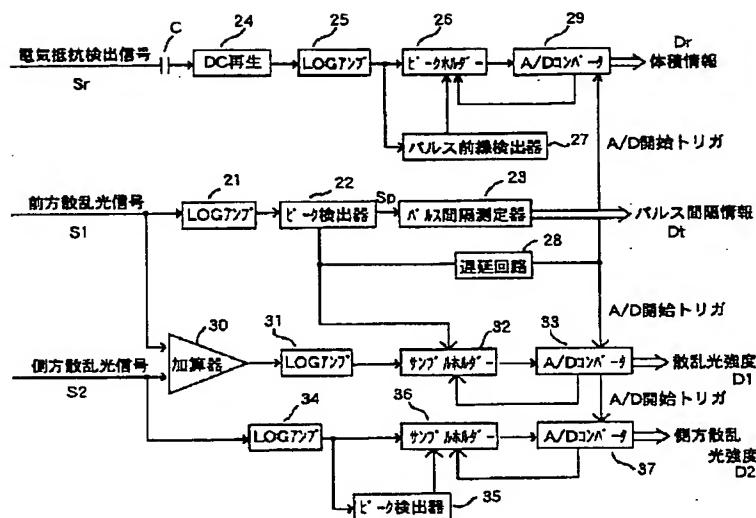
【図5】



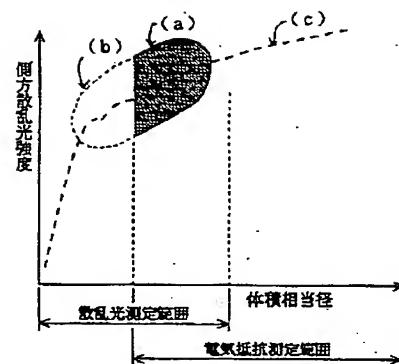
【図7】



【図4】



【図6】



【図8】

